

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 c, 7/02

C 07 c, 11/08

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 19/01

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2223513

Aktenzeichen: P 22 23 513.8

Anmeldetag: 13. Mai 1972

Offenlegungstag: 23. November 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 14. Mai 1971

33

Land: Großbritannien

31

Aktenzeichen: 14932-71

54

Bezeichnung: Verfahren zur Entfernung von Buten-1  
aus Kohlenwasserstoffgemischen

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: BP Chemicals International Ltd., London

Vertreter gem. § 16 PatG: Kreisler, A. v., Dr.-Ing.; Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer, Th., Dr.-Ing.;  
Fues, J. F., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Kreisler, A. v., Dipl.-Chem.;  
Keller, C., Dipl.-Chem.; Klöpsch, G., Dr.-Ing.; Selting, G., Dipl.-Ing.;  
Patentanwälte, 5000 Köln

72

Als Erfinder benannt: Grebbell, John, Send, Surrey (Großbritannien)

DT 2223513

2223513

PATENTANWÄLTE

DR.-ING. VON KREISLER DR.-ING. SCHÖNWALD  
DR.-ING. TH. MEYER DR. FUES DIPL.-CHEM. ALEK VON KREISLER  
DIPL.-CHEM. CAROLA KELLER DR.-ING. KLÖPSCH DIPL.-ING. SELTING

KÖLN 1, DEICHMANNHAUS

Köln, den 12.5.1972  
Kl/Ax

BP Chemicals International Limited,  
Britannic House, Moor Lane, London, E.C.2Y 9BU (England).

Verfahren zur Entfernung von Buten-1 aus Kohlenwasserstoff-  
gemischen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von 1-Olefinen, die mehr als 3 C-Atome enthalten, aus olefinischen Kohlenwasserstoffen durch gleichzeitige Hydrierung und Isomerisierung, insbesondere zur Entfernung von Buten-1 aus Gemischen, die Buten-2 enthalten.

In gewissen Fällen ist es erwünscht, die Konzentration von 1-Olefinen in olefinischen Kohlenwasserstoffgemischen auf ein Minimum zu senken. Beispielsweise ist es bei der Herstellung von 2-Methylbuten-2, einer Isoprenvorstufe, durch Codismutation von Isobuten und Buten-2 erwünscht, im Ausgangsmaterial enthaltenes Buten-1 zu entfernen, und noch mehr wird angestrebt, die Entfernung durch Isomerisierung der Doppelbindung zu Buten-2 vorzunehmen, um Nebenreaktionen beim Codismutationsprozess weitgehend auszuschalten. Zur Isomerisierung der Doppelbindung wurden bereits verschiedene Verfahren vorgeschlagen. Größtenteils werden diese Verfahren jedoch bei verhältnismäßig hohen Temperaturen durchgeführt, wobei die Verschiebung der Doppelbindung durch Gleichgewichtserwägungen begrenzt ist, so daß die Ausbeute an 2-Olefin verringert wird.

209848/1198

Gegenstand der Erfindung ist ein bei niedriger Temperatur durchgeführtes Verfahren zur Entfernung von 1-Olefinen aus olefinischen Kohlenwasserstoffgemischen durch gleichzeitige Hydrierung und Isomerisierung, wobei die günstigen Gleichgewichtsumwandlungen von 1-Olefinen bei niedrigen Temperaturen vorteilhaft ausgenutzt werden können.

Das Verfahren gemäß der Erfindung zur Entfernung von 1-Olefinen mit mehr als 3 C-Atomen aus Kohlenwasserstoffgemischen ist dadurch gekennzeichnet, daß man das die 1-Olefine enthaltende Ausgangsmaterial in Gegenwart von Wasserstoff mit einem Katalysator, der ein Edelmetall der VIII. Gruppe des Periodischen Systems nach Mendelejew enthält, bei einer Temperatur im Bereich von 0° bis -70°C zusammenführt.

Als 1-Olefine, für die das Verfahren gemäß der Erfindung besonders vorteilhaft ist, kommen Buten-1, Penten-1, Hexen-1 und höhere Homologe, 3-Methylpenten-1, 4-Methylhexen-1, 4-Phenylhexen-1 usw. in Frage. Das Verfahren gemäß der Erfindung eignet sich besonders zur Entfernung von Buten-1, teilweise durch Isomerisierung zu Buten-2, aus Ausgangsgemischen, die Buten-2 enthalten. Typische Kohlenwasserstoffgemische, die nach dem Verfahren gemäß der Erfindung behandelt werden können, enthalten gesättigte Kohlenwasserstoffe, Isobuten, Buten-2 in der cis- und trans-Form, Buten-1 und geringe Mengen anderer Diolefine,

Als Edelmetalle der VIII. Gruppe des Periodischen Systems nach Mendelejew kommen Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium und Platin in Frage, wobei Palladium bevorzugt wird. Für das Verfahren gemäß der Erfindung ist das Metall vorzugsweise auf einen geeigneten inerten Träger aufgebracht. Als Träger ist beispielsweise Aluminiumoxyd geeignet. Bevorzugt als Katalysator wird Palladium auf Aluminiumoxyd.

Der Katalysator enthält zweckmäßig 0,005 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,01 bis 0,1 Gew.-% Edelmetall der VIII. Gruppe auf dem Träger. Ein für die Zwecke der Erfindung geeigneter handelsüblicher Katalysator, der etwa 0,03 Gew.-% Palladium auf Aluminiumoxyd enthält, wird von der Girdler Corporation, Louisville, Kentucky, USA, hergestellt (Handelsbezeichnung "Catalyst G-55", beschrieben in Data Sheet G-55-562).

Ein weiterer für die Zwecke der Erfindung geeigneter handelsüblicher Katalysator, der etwa 0,05 Gew.-% Palladium auf Aluminiumoxyd enthält, wird von Catalysts and Chemicals, Inc., Louisville, Kentucky, hergestellt (Handelsbezeichnung "Catalyst C-31", beschrieben in Bulletin Nr. C-31-053).

Dem Ausgangsmaterial des Verfahrens gemäß der Erfindung muß Wasserstoff zugesetzt werden. Der Wasserstoff wird vorzugsweise dem Kohlenwasserstoffgemisch vor dem Zusammenführen mit dem Katalysator zugemischt. Die zugemischte Wasserstoffmenge liegt zweckmäßig im Bereich von 1 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 2 bis 6 Mol-%.

Das Verfahren gemäß der Erfindung kann bei beliebigen Drücken im Bereich von 0 bis 140 Bar (Manometerdruck) durchgeführt werden. Vorzugsweise wird bei Drücken im Bereich von 0 bis 30 Bar (Manometerdruck) gearbeitet. Das Verfahren kann in der Dampfphase oder Flüssigphase durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird bei Temperaturen im Bereich von +25°C bis -40°C gearbeitet. Überraschenderweise wird mit sinkender Temperatur die Hydrieraktivität der Katalysatoren für Olefine unterdrückt und eine wirksame Isomerisierung der Doppelbindung der 1-Olefine erzielt.

Die für den Flüssigzustand berechneten Raumströmungsgeschwindigkeiten liegen zweckmäßig im Bereich von 0,1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10 V/V/Std. Die für den Gaszustand

berechneten Raumströmungsgeschwindigkeiten liegen zweckmäßig im Bereich von 20 bis 6000, vorzugsweise 200 bis 2000 V/V/Std.

#### Beispiel 1

Ein hydriertes Gemisch aus Polyisobutenraffinat und Butadienraffinat, das weniger als 10 Teile Butadien pro Million Teile enthielt, wurde mit einem Palladium-Aluminiumoxyd-Katalysator (Girdler G-55A) unter den folgenden Reaktionsbedingungen behandelt:

Reaktionsdruck 21 Bar (Manometerdruck)

Raumströmungsgeschwindigkeit  
(gerechnet für Flüssigzustand) 2,0 V/V/Std.

Zugesetzte Wasserstoffmenge: 4 Mol-% im Ausgangsgemisch  
Katalysator: 3 mm-Tabletten, auf eine Teilchengröße von 0,71 bis 1,68 mm gemahlen.

Die Ergebnisse in Form der Zusammensetzung des Ausgangsgemisches und des Gehalts an Buten-1 in den n-Butenen nach verschiedenen Laufzeiten und bei verschiedenen Temperaturen sind nachstehend in Tabelle 1 genannt.

Tabelle 1

Reaktionstemperatur, °C	0		-30	
	Einsatz	Produkt nach 589 Std.	Einsatz	Produkt nach 545 Std.
<u>Bestandteile in %</u>				
Propan	0,4	0,4	0,4	0,4
Propylen	0,1	-	0,1	-
Isobutan	2,0	2,4	2,0	2,2
n-Butan	10,8	14,1	10,8	11,9
Buten-1	3,7	0,6	3,7	0,5
Isobuten	40,7	39,6	40,7	41,1
trans-Buten-2	28,6	32,2	28,6	30,9
cis-Buten-2	13,8	10,7	13,8	13,0
Buten-1 in den n-Butenen	8,0	1,4	8,0	1,1

209848/1198

Die Ergebnisse zeigen, daß mit sinkender Temperatur der Anteil an Buten-1 in den n-Butenen geringer wird und der Anteil an Buten-2 steigt.

### Beispiel 2

Dieses Beispiel veranschaulicht den Einfluß des Reaktionsdrucks auf die Entfernung von Buten-1. In Tabelle 2 sind die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, die Reaktionsbedingungen und die Zusammensetzung des Produkts bei zwei verschiedenen Reaktionsdrücken angegeben.

Tabelle 2

#### Einfluß des Reaktionsdrucks auf die Entfernung von Buten-1

Reaktionstemperatur  $-10^{\circ}\text{C}$

Raumströmungsgeschwindigkeit (bezogen auf Flüssigzustand)  
2,0 V/V/Std.

Bestandteile in % Laufzeit	Einsatz, %	P r o d u k t, %	
		1107 Std.	1162 Std.
Reaktionsdruck, Bar (Manometerdruck)		21	7
C <sub>3</sub> + Propan	0,5	0,5	0,5
i-C <sub>4</sub> + Isobutan	2,0	2,6	2,3
n-C <sub>4</sub> + n-Butan	11,7	13,5	13,5
C <sub>4</sub> -1 Buten-1	3,4	0,6	0,6
i-C <sub>4</sub> - Isobuten	44,3	44,2	43,6
t-C <sub>4</sub> <sup>-2</sup> trans-Buten-2	25,5	28,5	28,7
c-C <sub>4</sub> <sup>-2</sup> cis-Buten-2	12,6	10,1	10,8
Buten-1 in den n-Butenen, %	8,2	1,5	1,5
Gesamtbutene, %	85,8	83,4	83,7
Gesamtbutane, %	13,7	16,1	15,8
Hydrierung der Butene, %	-	2,9	2,5

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Hydrierung zu Butanen bei einem niedrigeren Reaktionsdruck geringer ist, während der Gehalt an restlichem Buten-1 unverändert bleibt.

Beispiel 3

Dieses Beispiel veranschaulicht den Einfluß der Raumströmungsgeschwindigkeit auf die Isomerisierung und Hydrierung. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, die Reaktionsbedingungen und die Zusammensetzung des Produkts bei verschiedenen Raumströmungsgeschwindigkeiten sind nachstehend in Tabelle 3 angegeben.

Die Ergebnisse zeigen, daß mit sinkender Raumströmungsgeschwindigkeit die Entfernung von Buten-1 zunimmt und die prozentuale Hydrierung geringer wird.

Tabelle 3

## Einfluß der Raumströmungsgeschwindigkeit auf Isomerisierung und Hydrierung

Reaktionstemperatur:  $-10^{\circ}\text{C}$ Reaktionsdruck: 7 Bar (Manometerdruck) 3,0 Mol-%  $\text{H}_2$  im Ausgangsgemisch

	Einsatz Produkt %	Einsatz Produkt %	Einsatz Produkt %	Einsatz Produkt %	Einsatz Produkt %
Raumströmungsgeschwin- digkeit (gerechnet als Gas), V/V/Std.	2,0	3,5	5,0	7,6	
Laufzeit, Std.	1162	1366	1502	1646	
<u>Bestandteile</u>					
Propan	0,5	0,5	0,3	0,3	0,2
Propylen	-	-	-	0,2	-
Isobutan	2,0	2,1	2,3	2,3	2,0
n-Butan	11,7	12,7	11,1	6,7	7,8
Buten-1	3,4	0,9	3,7	3,4	1,9
Isobuten	44,3	44,3	47,6	54,5	50,1
trans-Buten-2	25,5	27,6	23,5	22,4	25,9
cis-Buten-2	12,6	11,9	10,8	10,2	12,1
Buten-1 in den Gesamt- butenen, %					
	8,2	2,4	9,7	9,5	4,8
Gesamtbutene, %	85,8	84,7	85,6	90,5	90,0
Gesamtbutane, %	13,7	14,8	13,4	9,0	9,8
Hydrierung der Butene, %	-	1,3	-	-	0,9

209848/1198



P a t e n t a n s p r ü c h e

- 1) Verfahren zur Entfernung von 1-Olefinen mit mehr als 3 C-Atomen aus Kohlenwasserstoffgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß man das die 1-Olefine enthaltende Ausgangsgemisch in Gegenwart von Wasserstoff mit einem Katalysator, der ein Edelmetall der VIII. Gruppe des Periodischen Systems nach Mendelejew enthält, bei einer Temperatur im Bereich von 0° bis -70°C zusammenführt.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Gemische behandelt werden, die Buten-1, Penten-1, Hexen-1, 3-Methylpenten-1, 4-Methylhexen-1 und 4-Phenylhexen-1 als 1-Olefine enthalten.
- 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß Ausgangsgemische, die Buten-1 als 1-Olefin enthalten, behandelt werden.
- 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenwasserstoffgemische behandelt werden, die gesättigte Kohlenwasserstoffe, Isobuten, Buten-2 in der cis- und trans-Form, Buten-1 und geringe Mengen anderer Diolefine enthalten.
- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren verwendet werden, die als Edelmetall der VIII. Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin, vorzugsweise Palladium enthalten.
- 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren verwendet werden, die auf einen inerten Träger aufgebracht sind.
- 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren, die Aluminiumoxyd als inerten Träger enthalten, verwendet werden.

- 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Katalysatoren verwendet werden, die 0,005 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-% Edelmetall der VIII. Gruppe, bezogen auf das Gewicht des Trägers, enthalten.
- 9) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Ausgangsgemisch 1 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 2 bis 6 Mol-% Wasserstoff zugesetzt werden.
- 10) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß bei einem Druck im Bereich von 0 bis 140 Bar, vorzugsweise 0 bis 30 Bar gearbeitet wird.
- 11) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Temperatur im Bereich von 0° bis -40°C gearbeitet wird.
- 12) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die auf den Flüssigzustand bezogene Raumströmungsgeschwindigkeit im Bereich von 0,1 bis 30, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 10 V/V/Std. liegt.
- 13) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die auf den Gaszustand bezogene Raumströmungsgeschwindigkeit im Bereich von 20 bis 6000, vorzugsweise 200 bis 2000 V/V/Std. liegt.